

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-206702

(P2005-206702A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)

| | | |
|----------------------------|-----------|-------------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C08L 7/00 | C08L 7/00 | 4J002 |
| B60C 1/00 | B60C 1/00 | A |
| C08L 9/00 | C08L 9/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|----------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-14955 (P2004-14955) | (71) 出願人 | 000003148 |
| (22) 出願日 | 平成16年1月22日 (2004.1.22) | | 東洋ゴム工業株式会社 |
| | | | 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 |
| | | (74) 代理人 | 100059225 |
| | | | 弁理士 高田 瑋子 |
| | | (74) 代理人 | 100076314 |
| | | | 弁理士 高田 正人 |
| | | (74) 代理人 | 100112612 |
| | | | 弁理士 中村 哲士 |
| | | (74) 代理人 | 100112623 |
| | | | 弁理士 富田 克幸 |
| | | (72) 発明者 | 破田野 晴司 |
| | | | 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 タイヤトレッド用ゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性を向上させつつ、耐カット性、耐チップング性、耐疲労性の改善と、発熱性の悪化を防ぐことができるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム成分として、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム80～40重量部と、シスー1,4-ポリブタジエンゴム20～60重量部を含み、該シスー1,4-ポリブタジエンゴムをマトリックスとしてシンジオタクチックー1,2-ポリブタジエンが分散したポリブタジエンゴムを配合してなるゴム組成物であって、前記ゴム成分100重量部に対して平均粒径が0.02～0.1μmであるシンジオタクチックー1,2-ポリブタジエンを1～5重量部含有し、かつ、前記シスー1,4-ポリブタジエンゴムの5重量%トルエン溶液粘度(25℃)が0.7dPa・s以上であるもの。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ゴム成分として、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム 80～40 重量部と、シスー 1, 4-ポリブタジエンゴム 20～60 重量部を含むゴム組成物であって、

前記ゴム成分 100 重量部に対してシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを 1～5 重量部含有し、かつ、前記シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムの 5 重量%トルエン溶液粘度 (25℃) が 0.7 dPa・s 以上であることを特徴とするタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項 2】

前記シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムをマトリックスとして該マトリックス中に前記シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンが分散したポリブタジエンゴムを配合してなる請求項 1 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

10

【請求項 3】

前記シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンの平均粒径が 0.02～0.1 μm であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、タイヤトレッド用ゴム組成物に関し、特にシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを含有するタイヤトレッド用ゴム組成物に関するものである。

20

【背景技術】**【0002】**

近年、トラックやバスなどの重車両用空気入りタイヤにおいては、トレッド部の耐摩耗性が重要になってきており、その向上を図るための 1 手法として、従来、シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムを配合する手法がある。

【0003】

しかしながら、シスー 1, 4-ポリブタジエンゴムを配合した場合、耐摩耗性は向上するものの、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性が低下し、また、トレッド部のブロック剛性の低下により発熱性の悪化（即ち、発熱しやすくなる）を招いてしまうという欠点がある。そのため、トレッド部の耐摩耗性を損なうことなく、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性、発熱性を改良することが要求される。

30

【0004】

従来より、シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを配合して、耐カット性、低発熱性および耐摩耗性を改良する技術は知られているが（例えば、下記特許文献 1 参照）、耐摩耗性は依然として十分であるとはいえず、更なる改良が求められている。また、従来技術では、シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンの平均粒径が数十 μm オーダーであり、分散性に劣ることから耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性が著しく損なわれる場合があり、そのため、混練時や加硫時に融解させて分散させるようシンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンの融点が 170℃ 以下であることが必要であった。

【0005】

40

なお、下記特許文献 2～4 には、天然ゴムとシスー 1, 4-ポリブタジエンゴムとの併用系において、シンジオタクチックー 1, 2-ポリブタジエンを配合してなるタイヤ用ゴム組成物が開示されているが、特許文献 2, 3 はタイヤのサイド部に使用されるものであり、また特許文献 4 はビードフィラーに使用されるものであって、いずれもタイヤトレッド部に関するものではない。

【特許文献 1】 特開平 6-199103 号公報。

【特許文献 2】 特開平 7-62153 号公報。

【特許文献 3】 特開平 8-333483 号公報。

【特許文献 4】 特開平 8-311246 号公報。

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

本発明は、以上の点に鑑みてなされたものであり、耐摩耗性を向上させつつ、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性の改善と、発熱性の悪化を防ぐことができるタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分として、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム80～40重量部と、シスー1，4-ポリブタジエンゴム20～60重量部を含むゴム組成物であって、前記ゴム成分100重量部に対してシンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンを1～5重量部含有し、かつ、前記シスー1，4-ポリブタジエンゴムの5重量%トルエン溶液粘度(25℃)が0.7 dPa・s以上であることを特徴とするものである。

10

【0008】

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、前記シスー1，4-ポリブタジエンゴムをマトリックスとして該マトリックス中に前記シンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンが分散したポリブタジエンゴムを配合してなるものであることが好ましい。

【0009】

また、本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物においては、前記シンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンの平均粒径が0.02～0.1 μmであることが好ましい。

20

【発明の効果】**【0010】**

本発明によれば、天然ゴムとシスー1，4-ポリブタジエンゴムとの併用系において、シンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンを所定量配合させるとともに、該シンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンを分散させるマトリックスであるシスー1，4-ポリブタジエンゴムとして、5重量%トルエン溶液粘度(25℃)が0.7 dPa・s以上であるリニアータイプのものを使用したことにより、耐摩耗性を損なうことなく、耐カット性、耐チッピング性および耐疲労性を改善することができるとともに、発熱性の悪化を防ぐことができる。

【0011】

30

そして、特に上記シンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンとして、平均粒径が0.02～0.1 μmである小粒径のものをを用いることにより、180℃以上の融点を持つシンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンを用いた場合でも良好な分散性を確保することができ、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性の改善効果をより一層高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0012】**

以下、本発明の実施に関連する事項について詳細に説明する。

【0013】

本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物は、ゴム成分として、天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムを80～40重量部と、シスー1，4-ポリブタジエンゴム(以下、シスBRという。)を20～60重量部を含むものである。該ゴム成分は、通常この2成分からなるが、本発明の効果を損なわない範囲内で、スチレン-ブタジエンゴムなどの他のジエン系ゴムや、ジエン系ゴム以外のゴムを配合することもできる。なお、天然ゴムやポリイソプレンゴムとしては、タイヤトレッド用として一般的に使用されている任意の天然ゴム及びポリイソプレンゴムを用いることができる。

40

【0014】

本発明のゴム組成物は、上記ゴム成分100重量部に対して、シンジオタクチックー1，2-ポリブタジエン(以下、SPBという。)を1～5重量部含有する。本発明のゴム組成物において、該SPBは上記シスBRをマトリックスとして該マトリックス中に分散

50

しており、SPBの含有量が1重量部未満では、耐カット性、耐チッピング性、耐疲労性の改善効果が不十分であり、また、5重量部を越えると耐摩耗性に劣ってしまう。

【0015】

上記SPBは、上記シスBRとは別の添加剤としてゴム組成物に配合することもできるが、好ましくは、上記シスBRとして、シスー1，4-ポリブタジエンのマトリックス中にSPBが分散したSPB分散ポリブタジエンゴムを用いることによりゴム組成物中に配合することである。上記シスBRは、このようなSPB分散ポリブタジエンゴムの単独使用でもよいが、SPB分散ポリブタジエンゴムとSPBを含有しないシスー1，4-ポリブタジエンゴムとを併用することもできる。

【0016】

SPB分散ポリブタジエンゴムを使用する場合、SPBを2～10重量%含有するSPB分散ポリブタジエンゴムを、上記ゴム成分100重量部に対して20～50重量部（但し、SPBを除くシスBRの量として）配合することが好ましい。SPBの含有率が2重量%未満では、耐カット性などの改善効果が不十分となりやすく、また10重量%を越えると、耐摩耗性を損なう場合がある。

【0017】

このようなSPB分散ポリブタジエンゴムは、例えば、まず1，3-ブタジエンをシスー1，4-重合して高シスー1，4-ポリブタジエン（シスー1，4-結合95%以上）とし、次いでその重合系にシンジオタクチックー1，2-重合触媒を投入して残余の1，3-ブタジエンを1，2-重合させることにより製造することができる。より詳細には、1，3-ブタジエンを溶剤に溶解させた原料溶液を、第一重合槽へ連続的に供給すると共に、該第一重合槽へシスー1，4-重合触媒と分子量調整剤を連続的に供給して、第一重合槽で高シスー1，4-ポリブタジエンを重合する。次いで、この高シスー1，4-ポリブタジエンと1，3-ブタジエンが溶解した高粘度ポリマー溶液を第二重合槽へ連続的に供給すると共に、該第二重合槽へシンジオタクチックー1，2-重合触媒を連続的に供給してSPBを重合する。この第二重合槽では、高粘度ポリマー溶液を攪拌しているので、SPB結晶は高せん断を受けながら生成する。そのため、SPBは小さな繊維状となってシスー1，4-ポリブタジエンマトリックス中に均一に分散する。その後、重合停止槽で停止剤により触媒を失活させることにより、SPB分散ポリブタジエンゴムが得られる。ここで、シスー1，4-重合触媒としては、有機アルミニウム-コバルト化合物系触媒などが挙げられ、シンジオタクチックー1，2-重合触媒としては、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒などが挙げられる。

【0018】

なお、SPB分散ポリブタジエンゴムは、このほか、予め高シスー1，4-ポリブタジエンとSPBを別々に重合しておき、各々の重合溶液をブレンドすることにより製造したり、あるいはまた、高シスー1，4-ポリブタジエンゴムの重合溶液に固体状のSPBをブレンドすることにより製造することもできる。

【0019】

本発明のゴム組成物においては、上記シスBRとして、5重量%トルエン溶液粘度（25℃）が0.7dPa・s以上であるリニアタイプのシスー1，4-ポリブタジエンゴムを使用することを特徴とする。このようなリニアタイプのシスー1，4-ポリブタジエンゴムをマトリックスとして、これに少量のSPBを加えることにより、耐摩耗性と、耐カット性などとのバランスを改良でき、特に重車両用タイヤの耐摩耗性に優れるトレッド配合において耐カット性、耐チッピング性などの性能を向上することができる。上記トルエン溶液粘度が0.7dPa・s未満である非リニアタイプのシスー1，4-ポリブタジエンゴムを用いると、後記実施例に示すように耐摩耗性に劣る。ここで、上記トルエン溶液粘度は、試料ゴムをトルエンに5重量%溶液として溶解し、その溶液の25℃での粘度をキャノンフェンスケ型動粘度計により測定して得られるものであり、その値はポリマー鎖の分岐の度合いの尺度となるものであって、値が大きいほど分岐度が小さいこと、すなわち高リニアであることを意味する。

【0020】

より詳細には、上記SPB分散ポリブタジエンゴムを使用する場合、そのマトリックスであるシスー1，4-ポリブタジエンゴムが上記トルエン溶液粘度の範囲内にあることが好ましい。また、上記SPB分散ポリブタジエンゴムとともにSPBを含有しないシスー1，4-ポリブタジエンゴムを併用する場合、双方のシスー1，4-ポリブタジエンゴムが上記トルエン溶液粘度の範囲内にあることが好ましい。

【0021】

本発明のゴム組成物に配合する上記SPBは、平均粒径が0.02～0.1 μ mであることが好ましい。このような小粒径のSPBを用いることにより、180℃以上の融点を持つシンジオタクチックー1，2-ポリブタジエンを用いた場合でも良好な分散性を確保することができ、耐カット性、耐チップング性、耐疲労性の改善に寄与する。

10

【0022】

本発明のゴム組成物には、通常、充填剤としてカーボンブラック及び／又はシリカが配合される。これらの配合量は特に限定されないが、上記ゴム成分100重量部に対して、カーボンブラックが0～200重量部、シリカが0～100重量部であり、両者の合計量として20～200重量部であることが好ましい。なお、カーボンブラックとしては、特に限定しないが、ISAF、SAFクラスの耐摩耗性の高いものを使用することが好ましい。

【0023】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物には、上記した各成分の他に、硫黄等の加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、亜鉛華、ステアリン酸、シランカップリング剤、軟化剤、加工助剤など、タイヤトレッド用ゴム組成物に一般に用いられている各種添加剤を配合することができる。

20

【実施例】

【0024】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0025】

(ゴム組成物の調製)

バンパリーミキサーを使用し、一般的方法に従って、下記表1に示す実施例1～4および比較例1～7のタイヤトレッド用ゴム組成物を調製した。表中の各配合剤は以下の通りである。なお、各ゴム組成物には、共通配合として、カーボンブラック（東海カーボン製N220）50重量部、ステアリン酸（日本油脂製）1重量部、老化防止剤（モンサント製6PPD）1重量部、亜鉛華（三井金属製亜鉛華1号）3重量部、ワックス（日本精鐵製）1重量部、硫黄（四国化成製）2重量部、加硫促進剤（三新化学製CBS）1重量部を配合した。

30

【0026】

- ・NR：天然ゴム（RSS3号）
- ・BR150B：宇部興産製シスー1，4-ポリブタジエンゴム（5重量％トルエン溶液粘度（25℃）＝0.53dPa・s）
- ・BR150：宇部興産製シスー1，4-ポリブタジエンゴム（5重量％トルエン溶液粘度（25℃）＝0.68dPa・s）
- ・BR150L：宇部興産製シスー1，4-ポリブタジエンゴム（5重量％トルエン溶液粘度（25℃）＝0.98dPa・s）。

40

【0027】

・SPB-BR-A～D：有機アルミニウム-コバルト化合物系触媒を用いて1，3-ブタジエンを重合し、次いで、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒を加えて重合を完結することにより得られたSPB分散ポリブタジエンゴム。マトリックスであるシスー1，4-ポリブタジエンゴムはいずれも上記BR150L（5重量％トルエン溶液粘度（25℃）＝0.98dPa・s）であり、SPBの融点は200℃、SPBの平均粒径は基本単位として0.02～0.1 μ m、集合体として0.3 μ m。SP

50

Bの含有率がそれぞれ異なり、SPB-BR-Aは1.8重量%、SPB-BR-Bは3.2重量%、SPB-BR-Cは5.0重量%、SPB-BR-Dは9.9重量%。

【0028】

・VCR617：宇部興産製SPB分散ポリブタジエンゴム（マトリックスであるシス-1,4-ポリブタジエンゴムの5重量%トルエン溶液粘度（25℃）=0.68dPa・s、SPB含有率=17.0重量%）。

【0029】

（物性及び性能評価）

各ゴム組成物について、加硫成形により試験片を作製して、引張試験を実施し、300%モジュラス、破断強度、破断伸びを測定した。また、耐摩耗性、耐引裂抵抗性（耐カット、チッピング性）、耐亀裂成長抵抗性（耐疲労性）、および発熱性を測定した。結果は、比較例1の測定値を100とした指数表示として、下記表1に示す（耐摩耗性、耐引裂抵抗性及び耐亀裂成長抵抗性は数値が大きいほど良好であることを意味し、発熱性は数値が小さいほど良好であることを意味する）。なお、各測定方法は以下の通りである。

10

【0030】

- ・引張試験：JIS K6251 準拠、ダンベル状3号形
- ・耐摩耗性：JIS K6264 準拠、ランボーン。標準条件；スリップ率30%、負荷荷重40N、落砂量20g/min
- ・耐引裂抵抗性：JIS K6252 準拠、クレセント形
- ・耐亀裂成長抵抗性：デマーチャ型屈曲亀裂試験、伸張率50%
- ・発熱性：JIS K6265 準拠、フレクソメータによる発熱温度。

20

【表 1】

| | 比較例 | | | | | | | 実施例 | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| NR | 55 | 100 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| BR150B | — | — | — | 45 | — | — | — | — | — | — | — |
| BR150 | — | — | 45 | — | — | — | 22.5 | — | — | — | — |
| BR150L | 45 | — | — | — | — | — | — | — | — | 23.7 | — |
| SPB-BR-A | — | — | — | — | 45.8 | — | — | — | — | — | — |
| SPB-BR-B | — | — | — | — | — | — | — | 46.5 | — | — | — |
| SPB-BR-C | — | — | — | — | — | — | — | — | 47.4 | — | — |
| SPB-BR-D | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 23.7 | 49.9 |
| VCR617 | — | — | — | — | — | 54.2 | 27.1 | — | — | — | — |
| SPB含有量(重量部) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8 | 9.2 | 4.6 | 1.5 | 2.4 | 2.4 | 4.9 |
| 300%モジュラス | 100 | 109 | 101 | 95 | 99 | 129 | 115 | 101 | 107 | 106 | 112 |
| 破断強度 | 100 | 103 | 100 | 94 | 98 | 95 | 98 | 99 | 98 | 96 | 97 |
| 破断伸び | 100 | 97 | 100 | 97 | 98 | 93 | 95 | 98 | 98 | 96 | 98 |
| 耐摩耗性 | 100 | 84 | 91 | 89 | 97 | 79 | 81 | 99 | 98 | 98 | 95 |
| 耐引裂抵抗性 | 100 | 173 | 108 | 133 | 96 | 92 | 96 | 110 | 119 | 131 | 115 |
| 耐亀裂成長抵抗性 | 100 | 220 | 77 | 69 | 91 | 106 | 103 | 120 | 164 | 156 | 181 |
| 発熱性 | 100 | 89 | 99 | 112 | 98 | 92 | 96 | 96 | 98 | 94 | 90 |

【0031】

表1に示すように、本発明に係る実施例1～4のゴム組成物であると、比較例1に対し、耐摩耗性を実質的に損なうことなく、耐引裂抵抗性及び耐亀裂成長抵抗性を改善することができ、しかも低発熱性であった。これに対し、ゴム成分として天然ゴム単独使用の比較例2では、耐摩耗性に劣っており。また、天然ゴムとともに併用するシスBRがリニアタイプでない比較例3及び4では、耐摩耗性、耐亀裂成長抵抗性が劣っていた。更に、

10

20

30

40

50

S P B 分散ポリブタジエンゴムを配合したものでありながら、比較例 5 では、S P B の含有量が少なく十分な効果が発現しなかった。また、比較例 6 では、S P B の含有量が多すぎて、耐摩耗性が著しく劣っていると同時に、耐引裂抵抗性も逆に低下していた。更に、比較例 7 では、S P B のマトリックスであるシス B R がリニアタイプでないため、耐摩耗性に劣っていた。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 2 】

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、トラックやバスなどの重車両用空気入りタイヤのトレッド部として好適に利用されるが、これに限らず、乗用車用ラジアルタイヤのトレッド部など、各種空気入りタイヤのトレッド部として利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 宮坂 孝

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

(72)発明者 宇野 仁

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目17番18号 東洋ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AC01W AC03X AC06W FD010 GN01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-206702

(43)Date of publication of application : 04.08.2005

(51)Int.Cl. C08L 7/00
B60C 1/00
C08L 9/00

(21)Application number : 2004-014955

(71)Applicant : TOYO TIRE & RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 22.01.2004

(72)Inventor : HATANO SEISHI
MIYASAKA TAKASHI
UNO HITOSHI

(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition for tire tread yielding tires improved in cut resistance, chipping resistance and fatigue resistance and prevented from heat generation aggravation.

SOLUTION: The rubber composition is such that the rubber component comprises 80-40 pts.wt. of natural rubber and/or a polyisoprene rubber and 20-60 pts.wt. of a cis-1,4-polybutadiene rubber. In this rubber composition, such a polybutadiene rubber that a syndiotactic 1,2-polybutadiene is dispersed in the cis-1,4-polybutadiene rubber as a matrix is compounded. This rubber composition contains 1-5 pts.wt. of the syndiotactic 1,2-polybutadiene 0.02-0.1 μ m in mean particle size based on 100 pts.wt. of the rubber component. The viscosity (25° C) of the cis-1,4-polybutadiene in the form of a 5wt.% toluene solution is ≥ 0.7 dPa \times s.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

As a rubber component, it is [natural rubber and/or polyisoprene rubber 80 – 40 weight sections, and] cis-. – It is a rubber constituent containing the 1 and 4-polybutadiene rubber 20 – 60 weight sections,

It is syndiotactic to said rubber component 100 weight section. – 1–5 weight section content of the 1 and 2-polybutadiene is carried out, and it is cis- [said]. – 1, rubber constituent for tire treads characterized by the 5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) of 4-polybutadiene rubber being 0.7 or more dPa-s.

[Claim 2]

Said cis- – It is syndiotactic [said] in this matrix, using 1 and 4-polybutadiene rubber as a matrix. – 1, rubber constituent for tire treads according to claim 1 which comes to blend the polybutadiene rubber which 2-polybutadiene distributed.

[Claim 3]

Said syndiotactic – 1, rubber constituent for tire treads according to claim 1 or 2 characterized by the mean particle diameter of 2-polybutadiene being 0.02–0.1 micrometers.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the rubber constituent for tire treads, and is especially syndiotactic. – It is related with the rubber constituent for tire treads containing 1 and 2-polybutadiene.

[Background of the Invention]

[0002]

It is the former and cis- as one technique for the abrasion resistance of the tread section becoming important and aiming at the improvement in pneumatic tires for heavy cars, such as a truck and a bus, in recent years. – There is the technique of blending 1 and 4-polybutadiene rubber.

[0003]

However, cis- – Although abrasion resistance improves when 1 and 4-polybutadiene rubber is blended, cut-proof nature, chipping-proof nature, and fatigue resistance fall, and there is a fault of causing febrile aggravation (that is, it becoming easy to generate heat) by the fall of block rigidity of the tread section. Therefore, it is required that cut-proof nature, chipping-proof nature, fatigue resistance, and febrility should be improved, without spoiling the abrasion resistance of the tread section.

[0004]

From the former, it is syndiotactic. – Although the technique of blending 1 and 2-polybutadiene and improving cut-proof nature, low febrility, and abrasion resistance is known (for example, following patent reference 1 reference), it cannot say that abrasion resistance is still enough, but the further amelioration is called for. Moreover, with the conventional technique, it is syndiotactic. – It is syndiotactic so that cut-proof nature, chipping-proof nature, and fatigue resistance may be spoiled remarkably, therefore it may make it dissolve at the time of kneading and vulcanization and may be made to distribute, since the mean diameter of 1 and 2-polybutadiene is dozens of micrometer order and is inferior to dispersibility. – It was required for the melting point of 1 and 2-polybutadiene to be 170 degrees C or less.

[0005]

In addition, in the following patent reference 2-4, it is natural rubber and cis-. – It sets in a concomitant use system with 1 and 4-polybutadiene rubber, and is syndiotactic. – Although the rubber constituent for tires which comes to blend 1 and 2-polybutadiene is indicated, the patent reference 2 and 3 is not used for the side section of a tire, the patent reference 4 is not used for a bead filler, and neither is related with the tire-tread section.

[Patent reference 1] JP,6-199103,A.

[Patent reference 2] JP,7-62153,A.

[Patent reference 3] JP,8-333483,A.

[Patent reference 4] JP,8-311246,A.

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0006]

It aims at offering the rubber constituent for tire treads which can prevent febrile aggravation to cut-proof nature, chipping-proof nature, and a fatigue-resistant improvement, this invention being made in view of the above point, and raising abrasion resistance.

[Means for Solving the Problem]

[0007]

The rubber constituent for tire treads concerning this invention As a rubber component, natural rubber, and/or polyisoprene rubber 80 – 40 weight sections, Cis- – It is a rubber constituent containing the 1 and 4-polybutadiene rubber 20 – 60 weight sections. It is syndiotactic to said rubber component 100 weight section. – 1-5 weight section content of the 1 and 2-polybutadiene is carried out, and it is cis- [said]. – It is characterized by the 5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) of 1 and 4-polybutadiene rubber being 0.7 or more dPa-s.

[0008]

The rubber constituent for tire treads concerning this invention is cis- [said]. – It is syndiotactic [said] in this matrix, using 1 and 4-polybutadiene rubber as a matrix. – It is desirable that it is the thing which comes to blend the polybutadiene rubber which 1 and 2-polybutadiene distributed.

[0009]

Moreover, it sets to the rubber constituent for tire treads concerning this invention, and is syndiotactic [said]. – It is desirable that the mean particle diameter of 1 and 2-polybutadiene is 0.02-0.1 micrometers.

[Effect of the Invention]

[0010]

According to this invention, it is natural rubber and cis-. – It sets in a concomitant use system with 1 and 4-polybutadiene rubber, and is syndiotactic. – While carrying out specified quantity combination of the 1 and 2-polybutadiene This syndiotactic – Cis- which is the matrix which distributes 1 and 2-polybutadiene – as 1 and 4-polybutadiene rubber Febrile aggravation can be prevented while being able to improve cut-proof nature, chipping-proof nature, and fatigue resistance, without spoiling abrasion resistance by having used the thing of the linear type whose toluene solution viscosity (25 degrees C) is 0.7 or more dPa-s 5% of the weight.

[0011]

And it is especially syndiotactic [above-mentioned]. – Syndiotactic which has the melting point of 180 degrees C or more by using the thing of the diameter of a granule whose mean particle diameter is 0.02-0.1 micrometers as 1 and 2-polybutadiene – Even when 1 and 2-polybutadiene is used, good dispersibility can be secured, and cut-proof nature, chipping-proof nature, and a fatigue-resistant improvement effect can be heightened further.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0012]

Hereafter, the matter relevant to operation of this invention is explained to a detail.

[0013]

The rubber constituent for tire treads concerning this invention is [80 – 40 weight section and] cis- about natural rubber and/or polyisoprene rubber as a rubber component. – 20 – 60 weight section is included for 1 and 4-polybutadiene rubber (henceforth cis- one BR). Although this rubber component usually consists of these two components, it can also blend other diene system rubber, such as a styrene butadiene rubber, and rubber other than diene system rubber within limits which do not spoil the effectiveness of this invention. In addition, as natural rubber or polyisoprene rubber, the natural rubber and polyisoprene rubber of arbitration which are generally used as an object for tire treads can be used.

[0014]

The rubber constituent of this invention is syndiotactic to the above-mentioned rubber component 100 weight section. – 1-5 weight section content of the 1 and 2-polybutadiene (henceforth SPB) is carried out. In the rubber constituent of this invention, it is distributing in this matrix by making above-mentioned cis- one BR into a matrix, and this SPB will be inferior to abrasion resistance, if under 1 weight section of cut-proof nature, chipping-proof nature, and a

fatigue-resistant improvement effect is [the content of SPB] inadequate and it exceeds 5 weight sections.

[0015]

Above SPB is cis- as above-mentioned cis- BR preferably, although it can also blend with a rubber constituent as an additive different from above-mentioned cis- one BR. - It is blending into a rubber constituent by using the SPB distribution polybutadiene rubber which SPB distributed into the matrix of 1 and 4-polybutadiene. Above-mentioned cis- one BR is cis- [which does not contain SPB distribution polybutadiene rubber and SPB although independent use of such SPB distribution polybutadiene rubber is sufficient]. - 1 and 4-polybutadiene rubber can also be used together.

[0016]

when using SPB distribution polybutadiene rubber, it is desirable to carry out 20-50 weight section (however — as amount cis- [except SPB / BR]) combination of the SPB distribution polybutadiene rubber which contains SPB two to 10% of the weight to the above-mentioned rubber component 100 weight section. Abrasion resistance may be spoiled, if the content of SPB tends to become insufficient [less than 2 % of the weight / improvement effects, such as cut-proof nature,] and 10 % of the weight is exceeded.

[0017]

Such SPB distribution polybutadiene rubber is [- 1 and 2-polymerization catalyst is supplied and it is residual 1,3-butadiene 1 and 2 / - It can manufacture by carrying out a polymerization.] cis- about 1,3-butadiene first, for example. - It is 1 and 4. - A polymerization is carried out and it is high cis-. - It considers as 1 and 4-polybutadiene (cis- - 1, 95% or more of 4-association), and, subsequently to the polymerization system, is syndiotactic. While supplying continuously more the raw material solution which made the solvent dissolve 1,3-butadiene in a detail to the first polymerization tank, it is cis- to this first polymerization tank. - 1 and 4-polymerization catalyst and a molecular-weight regulator are supplied continuously, and it is high cis- with the first polymerization tank. - The polymerization of the 1 and 4-polybutadiene is carried out. Subsequently, high cis- of this - While supplying continuously the hyperviscous polymer solution which 1 and 4-polybutadiene and 1,3-butadiene dissolved to the second polymerization tank, it is syndiotactic to this second polymerization tank. - 1 and 2-polymerization catalyst is supplied continuously and the polymerization of the SPB is carried out. In this second polymerization tank, since the hyperviscous polymer solution is agitated, a SPB crystal is generated, receiving high shearing. Therefore, SPB serves as fibrous [small] and is cis-. - It distributes to homogeneity in 1 and 4-polybutadiene matrix. Then, SPB distribution polybutadiene rubber is obtained by carrying out deactivation of the catalyst by the halt agent by the polymerization halt tub. Here, it is cis-. - As a 1 and 4-polymerization catalyst, an organic aluminium-cobalt compound system catalyst etc. is mentioned and it is syndiotactic. - As a 1 and 2-polymerization catalyst, a fusibility cobalt-organoaluminium compound-2 carbon-sulfide system catalyst etc. is mentioned.

[0018]

In addition, in addition to this, SPB distribution polybutadiene rubber is high cis- beforehand. - It is high cis- again in manufacturing by carrying out the polymerization of the SPB to 1 and 4-polybutadiene separately, and blending each polymerization solution ****. - It can also manufacture by blending solid-state-like SPB in the polymerization solution of 1 and 4-polybutadiene rubber.

[0019]

Cis- of the linear type whose 5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) is 0.7 or more dPa-s as above-mentioned cis- BR in the rubber constituent of this invention - It is characterized by using 1 and 4-polybutadiene rubber. Such linear type cis- - By adding little SPB to this by making 1 and 4-polybutadiene rubber into a matrix, the balance of abrasion resistance, cut-proof nature, etc. can be improved, and engine performance, such as cut-proof nature and chipping-proof nature, can be improved in the tread combination which is especially excellent in the abrasion resistance of the tire for heavy cars. Cis- of the non-linear type whose above-mentioned toluene solution viscosity is less than 0.7 dPa-s - When 1 and 4-polybutadiene

rubber is used, as shown in the after-mentioned example, it is inferior to abrasion resistance. Here, the above-mentioned toluene solution viscosity dissolves sample rubber in toluene as a solution 5% of the weight, the 25-degree C viscosity of the solution is measured with a canon Fenske mold kinematic viscosity meter, it is obtained, the value serves as a scale of the degree of branching of a polymer chain, and it means that whenever [branching] is so small that a value is large, i.e., it is a high linear.

[0020]

Cis- which is the matrix when using the above-mentioned SPB distribution polybutadiene rubber for a detail more - It is desirable that 1 and 4-polybutadiene rubber is within the limits of the above-mentioned toluene solution viscosity. Moreover, cis- which does not contain SPB with the above-mentioned SPB distribution polybutadiene rubber - They are cis- [both] when using 1 and 4-polybutadiene rubber together. - It is desirable that 1 and 4-polybutadiene rubber is within the limits of the above-mentioned toluene solution viscosity.

[0021]

As for the above SPB blended with the rubber constituent of this invention, it is desirable that mean particle diameter is 0.02-0.1 micrometers. Syndiotactic which has the melting point of 180 degrees C or more by using SPB of such a diameter of a granule - Even when 1 and 2-polybutadiene is used, good dispersibility can be secured, and it contributes to cut-proof nature, chipping-proof nature, and a fatigue-resistant improvement.

[0022]

Carbon black and/or a silica are usually blended with the rubber constituent of this invention as a bulking agent. Although especially these loadings are not limited, to the above-mentioned rubber component 100 weight section, carbon black is the 0 - 200 weight section, a silica is the 0 - 100 weight section, and it is desirable that it is the 20 - 200 weight section as both total quantity. In addition, especially as carbon black, although not limited, it is desirable to use the wear-resistant high thing of ISAF and a SAF class.

[0023] Vulcanizing agents, such as sulfur, a vulcanization accelerator, an antioxidant, a zinc white, stearic acid, a silane coupling agent, a softener, processing aid, etc. can blend with the rubber constituent for tire treads other than each above-mentioned component the various additives generally used at the rubber constituent for tire treads of this invention.

[Example]

[0024]

Hereafter, although the example of this invention is shown, this invention is not limited to these examples.

[0025]

(Preparation of a rubber constituent)

The Banbury mixer was used and the rubber constituent for tire treads of the examples 1-4 shown in the following table 1 and the examples 1-7 of a comparison was prepared according to the general approach. Each compounding agent of front Naka is as follows. In addition, the carbon black (Tokai Carbon make N220) 50 weight section, the stearic acid (Nippon Oil & Fats make) 1 weight section, the antioxidant (Monsanto 6PPD) 1 weight section, the zinc white (Mitsui Mining & Smelting zinc white No. 1) 3 weight section, the wax (Nippon Seiro make) 1 weight section, the sulfur (Shikoku formation make) 2 weight section, and the vulcanization-accelerator (CBS by 3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions) 1 weight section were blended with each rubber constituent as common combination.

[0026]

- NR : natural rubber (RSS No. 3)

- BR150B : Ube Industries cis- - 1, 4-polybutadiene rubber (5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) = 0.53 dPa-s)

- BR150 : Ube Industries cis- - 1, 4-polybutadiene rubber (5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) = 0.68 dPa-s)

- BR150L : Ube Industries cis- - 1, 4-polybutadiene rubber (5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) = 0.98 dPa-s).

[0027]

– SPB-BR-A-D : SPB distribution polybutadiene rubber obtained by carrying out the polymerization of 1,3-butadiene using an organic aluminium-cobalt compound system catalyst, adding a fusibility cobalt-organoaluminium compound-2 carbon-sulfide system catalyst subsequently, and completing a polymerization. Cis- which is a matrix – Each 1 and 4-polybutadiene rubber is the above-mentioned BR150L (5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) = 0.98 dPa-s), and, for the melting point of SPB, the mean particle diameter of 200 degrees C and SPB is 0.3 micrometers as 0.02–0.1 micrometers and the aggregate as a base unit. The content of SPB differs, respectively and, for 3.2 % of the weight and SPB-BR-C, 5.0 % of the weight and SPB-BR-D are [SPB-BR-A / 1.8 % of the weight and SPB-BR-B] 9.9 % of the weight.

[0028]

– VCR617 : the Ube Industries SPB distribution polybutadiene rubber (cis—1 which is a matrix, 5-% of the weight toluene solution viscosity (25 degrees C) =0.68 dPa-s of 4-polybutadiene rubber, SPB content = 17.0 % of the weight).

[0029]

(Physical properties and performance evaluation)

About each rubber constituent, the test piece was produced with vulcanization shaping, the tension test was carried out, and a modulus, breaking strength, and elongation after fracture were measured 300%. Moreover, abrasion resistance, tear resistance-proof nature (a cut-proof, chipping nature), crack growth-proof resistance (fatigue resistance), and febrility were measured. A result is shown in the following table 1 as a characteristic display which set measured value of the example 1 of a comparison to 100 (it means that abrasion resistance, tear resistance-proof nature, and crack growth-proof resistance are so good that a numeric value is large, and means that febrility is so good that a numeric value is small). In addition, each measuring method is as follows.

[0030]

– Tension test : JIS K6251 conformity, a dumbbell-like No. 3 form

– Abrasion resistance : JIS K6264 conformity, a run bone. Standard conditions; 30% of slip ratio, 40 Ns of load loads, 20g of *****, min

– Tear resistance-proof nature : JIS K6252 conformity, a crescent-sash-lock form

– Crack growth-proof resistance : a dimmer tea mold flex crack trial, 50% of elongation percentage

– Febrility : JIS K6265 conformity, exoergic temperature by the flexometer.

[Table 1]

| | 比較例 | | | | | | | 実施例 | | | |
|-------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| NR | 55 | 100 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 | 55 |
| BR150B | — | — | — | 45 | — | — | — | — | — | — | — |
| BR150 | — | — | 45 | — | — | — | 22.5 | — | — | — | — |
| BR150L | 45 | — | — | — | — | — | — | — | — | 23.7 | — |
| SPB-BR-A | — | — | — | — | 45.8 | — | — | — | — | — | — |
| SPB-BR-B | — | — | — | — | — | — | — | 46.5 | — | — | — |
| SPB-BR-C | — | — | — | — | — | — | — | — | 47.4 | — | — |
| SPB-BR-D | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 23.7 | 49.9 |
| VCR617 | — | — | — | — | — | 54.2 | 27.1 | — | — | — | — |
| SPB含有量(重量部) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.8 | 9.2 | 4.6 | 1.5 | 2.4 | 2.4 | 4.9 |
| 300%モジュラス | 100 | 109 | 101 | 95 | 99 | 129 | 115 | 101 | 107 | 106 | 112 |
| 破断強度 | 100 | 103 | 100 | 94 | 98 | 95 | 98 | 99 | 98 | 96 | 97 |
| 破断伸び | 100 | 97 | 100 | 97 | 98 | 93 | 95 | 98 | 98 | 96 | 98 |
| 耐摩耗性 | 100 | 84 | 91 | 89 | 97 | 79 | 81 | 99 | 98 | 98 | 95 |
| 耐引裂抵抗性 | 100 | 173 | 108 | 133 | 96 | 92 | 96 | 110 | 119 | 131 | 115 |
| 耐亀裂成長抵抗性 | 100 | 220 | 77 | 69 | 91 | 106 | 103 | 120 | 164 | 156 | 181 |
| 発熱性 | 100 | 89 | 99 | 112 | 98 | 92 | 96 | 96 | 98 | 94 | 90 |

[0031]

Without spoiling abrasion resistance substantially to the example 1 of a comparison as it is the rubber constituent of the examples 1-4 concerning this invention as shown in Table 1, tear

resistance-proof nature and crack growth-proof resistance have been improved, and, moreover, it was low febrility. On the other hand, in the example 2 of a comparison of natural rubber independent use, it is inferior to abrasion resistance as a rubber component. Moreover, in the examples 3 and 4 of a comparison cis- one BR of whose used together with natural rubber is not a linear type, abrasion resistance and crack growth-proof resistance were inferior. Furthermore, in the example 5 of a comparison, effectiveness with them was not discovered, blending SPB distribution polybutadiene rubber. [there are few contents of SPB and sufficient] Moreover, in the example 6 of a comparison, while there were too many contents of SPB and abrasion resistance was remarkably inferior, tear resistance-proof nature was also falling conversely. Furthermore, in the example 7 of a comparison, since cis- one BR which is the matrix of SPB was not a linear type, it was inferior to abrasion resistance.

[Availability on industry]

[0032]

The rubber constituent for tire treads of this invention can be used as the tread section of various pneumatic tires, such as the tread section of not only this but the radial-ply tire for passenger cars, although suitably used as the tread section of pneumatic tires for heavy cars, such as a truck and a bus.

[Translation done.]